

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-146549

(43)Date of publication of application : 06.06.1995

(51)Int.Cl. G03F 7/027
G03F 7/004
G03F 7/021
G03F 7/028
G03F 7/033
G03F 7/04
G03F 7/12

(21)Application number : 03-280837 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
GOOU KAGAKU KOGYO KK
(22)Date of filing : 30.09.1991 (72)Inventor : ICHIMURA KUNIHRO
MORIGAKI TOSHIO
NAKANISHI NOBUO

(30)Priority

Priority number : 02418831 Priority date : 28.12.1990 Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR SCREEN PLATE MAKING,
PHOTSENSITIVE FILM AND SCREEN PRINTING PLATE FORMED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a screen printing plate having good printability, solvent resistance, water resistance and printing resistance, to obviate the generation of the printing plate by blurring and infiltrating of ink to the rear side at the time of printing, to enable good printing of ultra-fine lines and good printing of a rugged surface and to improve the life of the printing plate.

CONSTITUTION: This photosensitive resin compsn. for screen plate making contains at least (A) a fluorine having an ethylenic unsatd. bond or fluorine compd. having the ethylenic unsatd. bond and compd. having another ethylenic unsatd. bond, (B) a photopolymn. initiator and (C) a polyvinyl alcohol and/or water dispersible polymer. The photosensitive film is formed by drying the compsn. on a plastic film and drying the coating and this screen printing plate for plate making is formed by using the film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2930152

[Date of registration] 21.05.1999

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-146549

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/027	5 0 2		
	7/004	5 1 2		
	7/021	5 0 1		
	7/028			
	7/033			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-280837

(22) 出願日 平成3年(1991)9月30日

(31) 優先権主張番号 特願平2-418831

(32) 優先日 平2(1990)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 安藤 惇逸 (外1名)

(71) 出願人 000166683

互応化学工業株式会社

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

(74) 上記1名の代理人 弁理士 安藤 惇逸

(72) 発明者 市村 国宏

神奈川県横浜市緑区藤が丘2-23-16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スクリーン製版用感光性樹脂組成物、感光性フィルム及びそれらを用いて製版されたスクリーン印刷版

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも (A) エチレン性不飽和基を有するフッ素化合物又はエチレン性不飽和基を有するフッ素化合物及び他のエチレン性不飽和基を有する化合物と、

(B) 光重合開始剤と、(C) ポリビニルアルコール及び/又は水分散性重合体とを含むスクリーン製版用感光性樹脂組成物、それをプラスチックフィルム上に塗布し、乾燥してなる感光性フィルム及びそれらを用いて製版されたスクリーン印刷版。

【効果】 良好な印刷適性、耐溶剤性、耐水性及び耐印刷性を有するスクリーン印刷版が得られ、印刷時にインキのにじみや裏まわりによる印刷版の汚れが起らず、超細線の印刷や凹凸面への良好な印刷が可能になり、しかも印刷版の寿命が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも (A) エチレン性不飽和基を有するフッ素化合物又はエチレン性不飽和基を有するフッ素化合物及び他のエチレン性不飽和基を有する化合物と、(B) 光重合開始剤と、(C) ポリビニルアルコール及び／又は水分散性重合体とを含むスクリーン製版用感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 ジアゾ樹脂及び／又は重クロム酸塩を光架橋剤として含む請求項 1 のスクリーン製版用感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 (C) ポリビニルアルコール及び／又は水分散性重合体がスチリルピリジニウム基及び／又はスチリルキノリニウム基を有する請求項 1 又は請求項 2 のスクリーン製版用感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 の感光性樹脂組成物をプラスチックフィルム上に塗布し、乾燥してなるスクリーン製版用感光性フィルム。

【請求項 5】 請求項 1、請求項 2 若しくは請求項 3 の感光性樹脂組成物、又は請求項 4 の感光性フィルムを用いて製版されたスクリーン印刷版。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、スクリーン製版用感光性樹脂組成物、感光性フィルム及びそれらを用いて製版されたスクリーン印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】 スクリーン印刷は、製版及び印刷が容易であること、画像精度が高いこと、被印刷体に対する制限が少ないこと、及び印刷されるインキの厚みが大であること等の特徴を有することから、他の印刷方式と比較して多種多様な方面で使用され、応用範囲がますます広がると共に需要が急増している。

【0003】 従来、スクリーン製版用感光性皮膜材料として、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルとの混合エマルジョン水溶液に重クロム酸アンモニウムやジアゾ樹脂を感光剤として加えたもの、スチリルピリジニウム基、スチリルキノリニウム基等を含有するポリビニルアルコール誘導体である光不溶性樹脂を用いた感光性樹脂、またこれらに、解像性、耐水性及び耐溶剤性の向上のためにエチレン性不飽和基を有する化合物と光開始剤とを添加したもの、さらに有機溶剤に可溶且つ水溶性であるポリマーにエチレン性不飽和基を有する化合物と光開始剤とを混合したもの等からなる各種感光性樹脂組成物が知られており、印刷時における耐摩擦性（耐印刷性）、耐水性及び耐溶剤性等の面で優れた性能を有するものも報告されている。しかし、それらの感光性樹脂組成物を用いて製版されたスクリーン印刷版は、解像性及び耐溶剤性には優れていても、細線の印刷や凹凸面への印刷の際におけるインキのにじみや裏まわりによる印刷版の汚れのために不良品が発生し易く、これを軽減させ

難いのが現状である。

【0004】 一方、特開平 02-144537 号公報には、感光性樹脂組成物にアルコール可溶性フッ素系界面活性剤化合物を添加することにより、撥水性及び撥油性を付与し、印刷時のインキのにじみや裏まわりによる印刷版の汚れを防止する技術が開示されている。しかし、この感光性樹脂組成物では、インキのにじみや印刷版の汚れの問題が軽減される反面、逆に樹脂組成物の相溶性不良、紗に対する感光物の密着性不良及びスクリーン印刷版の寿命低下等が顕著になる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、上記従来技術の欠点に鑑み、インキのにじみや裏まわりによる印刷版の汚れを起こさず、超細線の印刷や凹凸面への良好な印刷を可能にし、しかも印刷版の寿命を向上させる製版技術を提供することにある。また、本発明の別の課題は、上記製版技術の実現のために、新規な水現像性のスクリーン製版用感光性樹脂組成物、感光性フィルム及びそれらを用いて製版された、良好な印刷適性、耐溶剤性、耐水性及び耐印刷性を有するスクリーン印刷版を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るスクリーン製版用感光性樹脂組成物は、少なくとも (A) エチレン性不飽和基を有するフッ素化合物又はエチレン性不飽和基を有するフッ素化合物及び他のエチレン性不飽和基を有する化合物と、(B) 光重合開始剤と、(C) ポリビニルアルコール及び／又は水分散性重合体とを含むものである。

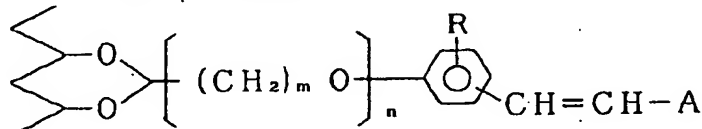
【0007】 成分 (A) におけるエチレン性不飽和基を有するフッ素化合物として、例えば、フッ素含有（メタ）アクリレート等の光活性なものが使用でき、特にトリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等が好適である。

【0008】 また、前記フッ素化合物と併用可能な他のエチレン性不飽和基を有する化合物としては、1 又は 2 以上のエチレン性不飽和基を有するもの、例えば、（メタ）アクリル系モノマー、酢酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-アルキル（メタ）アクリルアミド等の光活性なモノマーが使用できるが、特にペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジブロムネオペンチルグリコール（メタ）アクリレート等が好適である。

【0009】 次に、成分 (B) における光重合開始剤と

しては、前記のような光活性不飽和化合物の光重合のために使用されるものは殆ど全て使用でき、例えば、ベンゾインアルキルエーテル、ミヒラーズケトン、ジターシャリブチルパーオキシド、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルジメチルケタール、トリブロムアセトフェノン、或はターシャリブチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体、クロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体等、光照射下にラジカルを発生し易い物質が使用できる。これらの光重合開始剤は、成分(A)の前記光活性不飽和化合物に対して0.1~15重量%の範囲で使用することが好ましい。

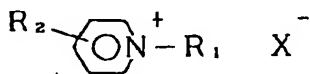
【0010】さらに、成分(C)におけるポリビニルアルコールとしては、酢酸ビニルのホモ重合体又は酢酸ビ



【0013】(式中、Rは水素原子、ハロゲン、低級アルキル基又はアルコキシ基を示し、mは1~6の整数を示し、nは0又は1を示し、Aは下記の化2~4からなる一般式で表される基を示し、化2~4中のR₁は水素原子、アルキル基又はアラルキル基を示し、これらはヒドロキシル基、カルバモイル基、エーテル結合、不飽和結合を含んでもよく、R₂は水素原子又は低級アルキル基を示し、Bは炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキレン基を示し、X⁻は陰イオンを示す。)

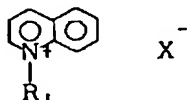
【0014】

【化2】



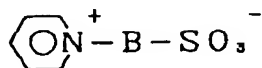
【0015】

【化3】



【0016】

【化4】



【0017】前記スチリルピリジニウム基、スチリルキノリニウム基の含有率は、ポリビニルアルコールの重合単量体当たり、0.1~6.0モル%の範囲にあることが好ましい。前記含有率が0.1モル%未満では感光性が不十分になることがあり、またそれが6.0モル%を越

えると増粘が著しくなり、使用不可能になることがある。

【0018】また、成分(C)における水分散性重合体は、樹脂組成物の硬化物の耐水性、スクリーンに対する密着性を向上させると共にそれに高解像性を付与するものであり、例えばポリ酢酸ビニルエマルジョン、アクリル系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニルエマルジョン、エチレン-アクリルエマルジョン、SBRラテックス、シリコン樹脂エマルジョン、塩化ビニルエマルジョン、塩化ビニリデンエマルジョン等が使用でき、特にポリ酢酸ビニルエマルジョン及びエチレン-酢酸ビニルエマルジョンが好適である。さらに、これらの水分散性重合体は、前記のようなスチリルピリジニウム基、スチリルキノリニウム基等を光2量化成分として含有するものであってもよい。

【0011】さらに、前記ポリビニルアルコールは、スチリルピリジニウム基、スチリルキノリニウム基等を光2量化成分として含有するものであってもよい。ここでいうスチリルピリジニウム基、スチリルキノリニウム基は、下記の化1からなる一般式で表される構成単位を有するものである。

【0012】

【化1】

えると増粘が著しくなり、使用不可能になることがある。

【0018】また、成分(C)における水分散性重合体は、樹脂組成物の硬化物の耐水性、スクリーンに対する密着性を向上させると共にそれに高解像性を付与するものであり、例えばポリ酢酸ビニルエマルジョン、アクリル系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニルエマルジョン、エチレン-アクリルエマルジョン、SBRラテックス、シリコン樹脂エマルジョン、塩化ビニルエマルジョン、塩化ビニリデンエマルジョン等が使用でき、特にポリ酢酸ビニルエマルジョン及びエチレン-酢酸ビニルエマルジョンが好適である。さらに、これらの水分散性重合体は、前記のようなスチリルピリジニウム基、スチリルキノリニウム基等を光2量化成分として含有するものであってもよい。

【0019】本発明に係る感光性樹脂組成物は、さらに、ジアゾ樹脂及び/又は重クロム酸塩を光架橋剤として含んでいてもよい。

【0020】前記成分(C)に対する光架橋剤として、例えば重クロム酸アンモニウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウム等の重クロム酸塩、p-ジアゾジフェニルアミン-パラホルムアルデヒド縮合物の硫酸塩、リン酸塩、及び塩化亜鉛複塩等、陰イオンコンプレックスのジアゾ樹脂等が使用できる。これらの光架橋剤は、成分(A)、成分(B)及び成分(C)の合計量100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用することが好ましく、その使用量が0.1重量部未満では耐水性に優れた硬化物が得られず、またそれが10重量部を越えると水現像時でのスクリーンに対する密着性が低下する。

【0021】前記成分(A)と成分(B)は、それらの合計量として、成分(C)100重量部(樹脂純分30重量%に換算して)に対して1~200重量部の範囲で使用するが好ましい。前記合計量が1重量部未満では十分な印刷適性が得られず、逆にこれが200重量部を越えると、樹脂組成物を塗布乾燥して得られる皮膜に不飽和化合物が分離析出するおそれがある。

【0022】本発明に係る感光性樹脂組成物は、この種の感光性樹脂組成物に通常使用される添加物を前記成分以外に任意に含んでもよく、そのような添加剤として、例えば重合禁止剤、乳化安定剤、染料、顔料等の着色剤、消泡剤、少量の有機溶剤等が挙げられる。

【0023】

【作用】前記配合で得られた感光性樹脂組成物を用いたスクリーン印刷版の製版に際しては、感光性樹脂組成物を、例えばバケット等を用いて通常膜厚が1~1000 μ mとなるようにスクリーンに塗布し、温風により乾燥してスクリーン感光版を作製し、得られたスクリーン感光版をネガフィルムを介して露光させ、次いで水等で洗浄すると共に現像することにより、樹脂組成物の未露光部のみが除去されると共に不溶性化された露光部が残存し、スクリーン印刷版が得られる。

【0024】他の製版手段として、前記感光性樹脂組成物を、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のプラスチックフィルム上に均一に塗布し、乾燥して、乾燥後における塗膜の膜厚が好ましくは1~1000 μ mの範囲にある感光性フィルムを作製し、得られた感光性フィルムの感光層を、水、水とイソプロピルアルコールその他の水性有機溶剤との混合溶媒、又は本発明に係る前記感光性樹脂組成物が予め塗布されたスクリーンメッシュに転写し、常法のように露光させ、現像することにより、スクリーン印刷版が得られる。この方法は直間法と称され、同じ感光性樹脂組成物をスクリーンメッシュ上に繰り返し塗布する一般的な方法に比べて操作が簡単であり、しかも平滑性、印刷特性に優れたスクリーン印刷版が得られる。本発明に係る感光性樹脂組成物は前記直間法にも好適に使用でき、得られるスクリーン印刷版に所期の優れた性能を付与する。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例に基いて具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下に記載される「%」及び「部」は何れも重量基準による。

【0026】〔比較例1〕重合度1700、ケン化度88モル%のポリビニルアルコールの15%水溶液100部及びポリ酢酸ビニルエマルジョン液(樹脂分濃度50%)45部の混合樹脂液に感光剤としてジアゾ樹脂1.2部を溶解混合し、感光液(感光性樹脂組成物)を得た。この感光液を用いて230メッシュのポリエステル

スクリーンにバケットにより3回塗布及び乾燥(30~40℃)を繰り返し、スクリーンに強固に接着された厚さ15 μ m(スクリーン厚を含まない)の感光膜を得た。

【0027】前記スクリーン感光版の感光膜にプリント配線用ポジフィルムを真空密着し、4KWの超高圧水銀灯(オーク社製)で1mの距離から2分間露光した。その後、ポジフィルムを除去し、20℃の水に2分間浸漬した後、20℃の水で2分間シャワー洗浄して未露光部を洗い落とし、乾燥して100 μ mの細線を有するスクリーン印刷版を作製した。

【0028】〔実施例1〕比較例1のポリビニルアルコール及びポリ酢酸ビニルエマルジョン液の混合樹脂液100部に、パーフルオロオクチルエチルアクリレート15部、トリメチロールプロパントリアクリレート5部及びベンゾイン-イソブチルエーテル2部の混合物を攪拌しながら加え、さらにジアゾ樹脂1部を溶解混合して感光液を得た。この感光液を用いて、比較例1と同様の工程により100 μ mの細線を有するスクリーン印刷版を作製した。

【0029】前記実施例1の印刷版及び比較例1の印刷版を使用して、プラスファインPER-77B(エッチングレジスト、互応化学工業社製)で基板の銅面に印刷したところ、比較例の印刷版では50ショットあたりでにじみ出したのに対して、実施例1の印刷版では100ショットでもにじみ、かすれがなく、良好な印刷性を示した。

【0030】〔実施例2〕重合度800、ケン化度71.5%のポリビニルアルコール12部、ラウリル硫酸ナトリウム0.2部をメチルセロソルブ25部、水18部に溶解し、これに、ベンゾインイソプロピルエーテル1部を溶解したトリメチロールプロパントリメタクリレート5部及び2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート5部の混合溶液を攪拌しながら混合して感光液を得た。

【0031】この感光液を用いて、比較例1と同様の工程によりスクリーン印刷版を作製したところ、にじみが少なく、良好な耐溶剤性及び耐水性を示した。

【0032】〔実施例3〕重合度2400、ケン化度88%のポリビニルアルコールの15%水溶液100部及びポリアクリル酸エステル系樹脂エマルジョン(樹脂分濃度50%)70部に、ベンジルジメチルケタール6部及びオクタフルオロペンチルアクリレート54部の混合物を攪拌しながら加え、さらにジアゾ樹脂2部を溶解混合して感光液を得た。

【0033】この感光液を用いて、比較例1と同様の工程によりスクリーン印刷版を作製したところ、にじみが少なく、良好な耐溶剤性及び耐水性を示した。

【0034】〔実施例4〕重合度1700、ケン化度88モル%のポリビニルアルコールにアセタール化反応に

よりN-メチル-4-(p-ホルミルスチリル)ピリジニウムメトサルフェートを1.3モル%付加して得たスチリルピリジニウム基付加ポリマーの10%水溶液100部に、ベンゾインエチルエーテル3部を溶解したパーフルオロオクチルエチルアクリレート19部、トリメチロールプロパントリアクリレート1部の混合溶液を攪拌しながら加え、さらにポリ酢酸ビニルエマルジョン(固形分50%)30部を混合して感光液を得た。この感光液を用いて、比較例1と同様にしてソルダーマスク用のスクリーン印刷版を作製した。

【0035】この印刷版を使用して、プラスファインP SR-310(G-46)(ソルダーレジスト、互応化学工業社製)で基板に印刷したところ、比較例の印刷版では50ショットあたりでにじみ出したのに対して、500ショットでにじみ、かすれがなく、良好な印刷性を示した。

【0036】【実施例5】実施例1で得た感光液100部を50部の水で希釈し、一夜放置して脱泡させた。この感光液をポリエステルフィルム上にロールコータを用いて均一な厚さに塗布し、乾燥して感光性フィルムを作製した。この感光性フィルムをスクリーンの大きさに応

じて切断した後、その感光層を、予め前記感光液が一樣に塗布された未乾燥状態のスクリーン上にスクリーンフレームの外側から圧着し、感光層が完全に接着されたスクリーン積層体を得た。

【0037】このスクリーン積層体を乾燥し、ポリエステルフィルムを剥した後、常法に従ってポジフィルムを密着して焼き付けし、洗い出し現像を行なって、良好な性能を有するスクリーン印刷版を得た。

【0038】【実施例6】実施例4で得た感光液100部を50部の水で希釈し、実施例5と同様の工程によりスクリーン印刷版を作製したところ、良好な性能が得られた。

【0039】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、新規な水現像性のスクリーン製版用感光性樹脂組成物、感光性フィルム及びそれらを用いて製版された、良好な印刷適性、耐溶剤性、耐水性及び耐印刷性を有するスクリーン印刷版が得られるので、印刷時にインキのにじみや裏まわりによる印刷版の汚れが起こらず、超細線の印刷や凹凸面への良好な印刷が可能になり、しかも印刷版の寿命が向上する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G 0 3 F 7/04
7/12

識別記号

庁内整理番号

7124-2H

F I

技術表示箇所

(72)発明者 森垣 敏夫

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 中西 伸雄

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内